

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-147503

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 11-329849

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : IGARI SHINJI

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material having high sensitivity and excellent in image preservability after image formation.

SOLUTION: The heat developable photosensitive material contains at least photosensitive silver halide, a non-photosensitive organic silver salt, a reducing agent for silver ions and a binder on one face of the substrate. The photosensitive silver halide comprises silver halide grains doped with an iridium complex and silver halide grains not doped with the iridium complex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-147503

(P2001-147503A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 C 1/498

ターマコード* (参考)

5 0 1 2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平11-329849

(22) 出願日 平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 猪狩 伸治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外 2 名)

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB05 AB06 AB23

AB28 BC00 BC12 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度で、画像形成後の画像保存性が優れた熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子からなることを特徴とする熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方向上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子からなることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤と、イリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤をそれぞれ少なくとも1種ずつ含む塗布液を、支持体の少なくとも一方向上に塗布して乾燥する工程を少なくとも行うことにより製造されることを特徴とする請求項1の熱現像感光材料。

【請求項3】 前記イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子の粒子サイズが異なることを特徴とする請求項1または2の熱現像感光材料。

【請求項4】 前記イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子の少なくとも一方のハロゲン化銀粒子の表面に、一般式(1)で表される六シアノ金属錯体が存在することを特徴とする請求項1～3のいずれかの熱現像感光材料。

一般式(1) $[M(CN)_6]^{n-}$

(ここで、MはFe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、CrまたはReを表し、nは3または4を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関するものである。より詳細には、高感度で画像保存性が改善された熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点からハロゲン化銀写真感光材料を処理した際に発生する処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の熱現像写真感光材料に関する技術が開発されている。これら熱現像写真感光材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシ

テムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0003】 熱画像形成システムとしては、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書およびB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセシズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば80℃以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許第2,910,377号公報、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。これら有機銀塩を利用した熱画像形成システムは医療用画像として満足される画質と色調を達成し得るものとして提案されている。

【0004】 この熱現像感光材料の感光素子には、0.1μm以下といった微細なハロゲン化銀粒子が使われている。このハロゲン化銀粒子は微粒子であるために感度が低く、有効な増感法を適用することが必要とされている。現在の熱画像形成システムではレーザーで露光することが一般的であることから、増感法として高照度で高感効果があるイリジウムをドーブする方法が提案されている。しかし、イリジウムをドーブすると、保存しているうちに画像の最低濃度が上昇してしまうなどの問題があり、感度と保存性が両立しないという問題が生じていた。このため、感度を低下させることなく、保存による画像の劣化を抑える技術を開発することが望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような技術的要求に応えて、従来技術の問題を解消することを解決すべき課題とした。すなわち本発明は、高感度であり、かつ画像形成後の画像保存性が優れた熱現像感光材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0006】

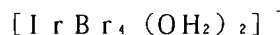
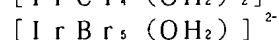
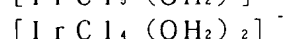
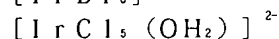
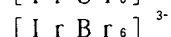
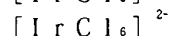
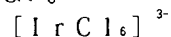
【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、熱現像感光材料の感光性ハロゲン化銀として、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子と、イリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を併用することによって、所望の効果をもつ優れた熱現像感光材料を提供することができることを見出し、本発明を提供するに至った。すなわち本発明は、支持体の少なくとも一方向上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、前記感光性ハロゲン化銀が、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子からなることを特徴とする熱現像感光材料を提供する。本発明の熱現像感光材料は、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤と、イリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤をそれぞれ少なくとも1種ずつ含む塗布液を、支持体の少なくとも一方向上に塗布して乾燥する工程を少なくとも行うことにより製造されたものであることが好ましい。また、本発明の熱現像感光材料に含まれるイリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子の粒子サイズは異なることが好ましい。さらに、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子の少なくとも一方のハロゲン化銀粒子の表面には、一般式



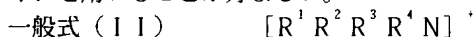
(ここで、MはFe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, CrまたはReを表し、nは3または4を表す。)

【0007】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀として、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子と、イリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を併用することによって、感度を高く維持したまま、画像形成後の画像保存性を大きく改善することが可能になった。本発明で用いるイリジウム錯体は、六配位構造を持つイリジウム錯体である。イリジウム錯体の具体例を以下に挙げるが、本発明で用いることができるイリジウム錯体はこれらの具体例に限定されるものではない。



【0008】本発明で用いるイリジウム錯体は水溶液中でイオンの形で存在するので、対陽イオンは重要ではない。ただし、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合している対陽イオンを用いることが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、以下に示す一般式(II)で表せるアルキルアンモニウムイオンを用いることが好ましい。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立にアルキル基を表す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基等を選択することができる。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はすべて等しい置換基であることが好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオンおよびテトラ(n-ブチル)アンモニウムイオンを好ましい対陽イオンとして挙げるることができる。

【0009】本発明の熱現像感光材料の製造方法は特に制限されるものではないが、典型的な製造方法として、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤(以下、イリジウムドーブ乳剤という)と、イリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤をそれぞれ少なくとも1種ずつ含む混合塗布液を、支持体の一方向上に塗布して乾燥する工程を経る製造方法を挙げるることができる。イリジウムドーブ乳剤の作製方法は特に制限されない。例えば、ハロゲン化銀粒子形成段階においてイリジウム錯体を反応溶液中に直接添加する方法や、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物イオン含有溶液中あるいはそれ以外の溶液中にイリジウム錯体を添加してから粒子形成反応溶液に添加する方法を好ましく用いることができる。さらに種々の添加方法を組み合わせてもよい。

【0010】イリジウム錯体を添加する際には、水や、水と混和しうる適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒、あるいはゼラチンと混和して添加することができる。イリジウム錯体の溶液を安定化させる目的で、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を含有する溶液にして添加することもできる。また、水溶性イリジウムを用いる代わりに、ハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウム錯体をドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加し、溶解させることによってドーブさせることもできる。イリジウム錯体をハロゲン化銀粒子にドーブする場合、ハロゲン化銀粒子内部に均一に存在させてもよいし、特開平4-208936号公報、特開

平2-125245号公報、特開平3-188437号公報に開示されているように、粒子表面相により高濃度でドーピングさせてもよい。また、米国特許第5,256,530号明細書に開示されているように、ドーピングさせた微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質してもよい。このように、ドーピングさせた微粒子を調製し、その微粒子を添加し物理熟成をすることによりハロゲン化銀粒子をドーピングさせる方法も好ましく用いることができる。さらに、上記ドーピング方法を組み合わせることもよい。

【0011】イリジウム錯体をドーピングする場合のイリジウム錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。配位金属錯体または金属イオンのハロゲン化銀粒子中のドーピング量およびドーピング率は、ドーピングされた金属イオンについて原子吸光法、ICP法(Inductively Coupled Plasma Spectrometry:誘導結合高周波プラズマ分光分析法)およびICP-MS法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry:誘導結合プラズマ質量分析法)等を用いることにより定量することができる。

【0012】本発明の熱現像感光材料の製造に用いるハロゲン化銀乳剤は、平均粒子サイズが好ましくは $0.005 \mu\text{m}$ ～ $0.1 \mu\text{m}$ のハロゲン化銀粒子からなる写真用ハロゲン化銀乳剤である。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が例えば立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合や、その他のたとえば球状粒子、棒状粒子などのいわゆる正常晶でない場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径(球相当径)をいう。なお、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径(円相当径)をいう。粒子サイズは電子顕微鏡にて確認することができる。

【0013】本発明の熱現像感光材料では、足部の階調が硬いときにレーザー露光による走査線むらが発生するおそれがある。肩部の階調が低いと文字抜けが発生するおそれがあり、感度階調の設計が重要である。また、画像を形成する上では、ある程度以上のDmaxを必要とする。本発明の熱現像感光材料では、サイズの異なるハロゲン化銀粒子を混合して用いることで、一段と優れた感度および階調を得ることができる。つまり、ハロゲン化銀粒子サイズの大きいものは足部を高感軟調に、ハロゲン化銀粒子サイズの小さいものは肩部を硬調化しDmaxを上げる効果がある。本発明で用いるサイズが異なる粒子は、最も小さい粒子の平均球相当径と最も大きい粒子のものと比が1.5～4倍であることが好ましい。粒子のサイズについては、最も小さいサイズ粒子

は、 $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $0.06 \mu\text{m}$ 未満の大きさ(平均球相当径)が好ましく、最も大きいサイズの粒子は $0.06 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が好ましい。また、サイズの異なる粒子の種類数は、3種類が好ましく、2種類がさらに好ましい。また、最も小さいサイズの粒子の比率(個数)は、50～95%が好ましく、70～90%がさらに好ましい。

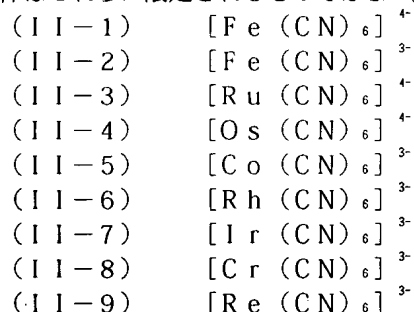
【0014】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。さらに、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、六シアノ金属イオンが銀イオンと相互作用しやすい[100]面の占める割合が高いことが望ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)に記載の方法により求めることができる。

【0015】本発明で用いるハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は特に制限されない。例えば、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。乳剤の好ましい沃化銀含有量は、0モル%～10モル%である。本発明においては、転位線を有するハロゲン化銀粒子を用いることも好ましい。転位線をもった粒子に関しては、米国特許第4,806,461号明細書に開示されている。

【0016】イリジウム錯体をドーピングしたハロゲン化銀乳剤とドーピングしていないハロゲン化銀乳剤は、上記の粒子サイズ、ハロゲン組成、晶壁、コア/シェル構造、転位線の有無、後述の化学増感方法についてそれぞれ同一でも、異なってもよい。また、イリジウム錯体をドーピングしたハロゲン化銀乳剤とドーピングしていないハロゲン化銀乳剤の合計量に対する、イリジウムをドーピングしたハロゲン化銀乳剤の比率は、1%～99%が好ましく、5%～90%がより好ましい。

【0017】次に、上記一般式(1)で表される六シアノ金属錯体について説明する。本発明では、一般式(1)で表される六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子

最表面に存在させることが好ましい。以下に、一般式(1)で表される六シアノ金属錯体の具体的化合物を例示するが、本発明で用いることができる六シアノ金属錯体はこれらに限定されるものではない。



【0018】本発明で用いる六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではない。好ましい対陽イオンとしては、イリジウム錯体の好ましい対陽イオンとして上で例示したものを挙げることができる。六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させる方法は特に制限されないが、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加することが好ましい。ハロゲン化銀粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0019】なお、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96重量%を添加した後から開始してもよく、98重量%添加した後から開始するのがより好ましく、99重量%添加した後が特に好ましい。本発明で用いる六シアノ金属錯体は、水や、他に水と混和する適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒、あるいはゼラチンと混和して添加することができる。本発明で用いる六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0020】粒子形成の完了する直前で硝酸銀水溶液を添加した後にこれら六シアノ金属錯体を添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着する。そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀粒子を製造することが可能になる。

【0021】さらに、本発明では、Ir以外にハロゲン化銀粒子内部に周期律表のIIII \sim XIV族元素の金属を含む配位金属錯体もしくは周期律表のIIII \sim XIV

族元素の金属イオンを含有することも好ましい。配位金属錯体または金属イオンとしては族番号を左からI \sim XVIIIIまで表記した周期律表のIIII \sim XIV族元素から選ぶことができる。好ましい金属としては、周期律表のIV、VおよびVI周期元素の金属であり、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、白金、鉛の金属から選ぶことがより好ましい。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩などの金属塩として用いることによって金属イオンとして使用することもできるが、6配位錯塩、4配位錯塩などの単核の配位金属錯塩、あるいは複核金属錯塩、多核金属錯塩として用いることにより、配位子あるいは錯塩の構造による性能を引き出すこともできる。好ましい配位子としては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンおよび沃化物イオン、酸化物イオン、硫化物イオン、セレン化物イオン、テルル化物イオン、シアン化物イオン、チオシアン化物、セレノシアン化物イオン、テルルシアン化物、シアン酸イオン、窒化物イオン、アジ化物イオン等のアニオン性配位子、水、カルボニル、ニトロシル、チオニトロシル、アンモニア等の中性配位子、米国特許第5,360,712号明細書に開示されている、4,4'-ビピリジン、ピラジン、チアゾールなどのような炭素-炭素、炭素-水素、または炭素-窒素-水素結合を1つ以上含む有機配位子を挙げることができる。これら金属イオンの具体例としては、「コンプリヘンシブ・コーディネーション・ケミストリー(Comprehensive Coordination Chemistry)」(Pergamon Press(1987))に記載されているものが挙げられる。

【0022】本発明で用いる配位金属錯体または金属イオンをハロゲン化銀粒子にドーピングする方法としては、イリジウム錯体をドーピングする方法として上に記載した方法を用いることができる。イリジウム錯体の場合と同様に、配位金属錯体または金属イオンは、粒子内部に均一に存在させてもよいし、特開平4-208936号公報、特開平2-125245号公報、特開平3-188437号公報に開示されているように、粒子表面相により高濃度のドーピングをしてもよい。また、米国特許第5,256,530号明細書に開示されているように、ドーピングさせた微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質してもよい。これらのドーピング方法は適宜組み合わせて用いてもよい。

【0023】ハロゲン化銀粒子に含有させる配位金属錯体または金属イオンの銀1モル当たりの濃度は、遷移金属ドーピングに際して従来から用いられてきた濃度と同じ範囲に設定することができる。従来から知られている濃度範囲は極めて広範囲であり、特開昭51-1071

10

20

30

40

50

29号公報に開示されている銀1モル当たり 10^{-10} モルの低濃度から、米国特許第3,687,676号明細書および同第3,690,891号明細書に開示されている銀1モル当たり 10^{-3} モルの高濃度の範囲で使用される。有効な濃度は、粒子のハロゲン化物含量、選択される配位金属錯体または金属イオン、その酸化状態、配位子がある場合にはその種類および、所望の写真効果により大きく異なる。

【0024】本発明で用いるハロゲン化銀粒子には脱塩法や化学増感法等を施すことが好ましい。脱塩法や化学増感法等については、特開平11-84574号公報の段落番号0046~0050、特開平11-65021号公報の段落番号0025~0031に記載されている。本発明で用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を好ましく選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103~0109、特開平10-186572号公報の一般式(I1)、欧州特許公開第0803764号の第19ページ第38行~第20ページ第35行に記載されている。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

【0025】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボニル化合物などを用いることができる。具体的には、特開平11-65021号公報の段落番号0030に記載の文献に記載の化合物を挙げることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式(I1)、(I11)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0026】化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等に行うことができる。特に分光増感後に行うことが好ましい。硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等に

よって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは44~70℃である。

【0027】本発明の熱現像感光材料に用いるイリジウム錯体でドーブしたハロゲン化銀乳剤またはドーブしていないハロゲン化銀乳剤は、それぞれ一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術は、特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などに記載されている。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0028】感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m²であることが好ましく、0.05~0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1~0.4g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀0.01モル~0.5モルが好ましく、0.02モル~0.3モルがより好ましく、0.03モル~0.25モルが特に好ましい。

【0029】次に、本発明の熱現像感光材料に用いる非感光性有機銀塩について説明する。本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048~0049、欧州特許公開第0803764号の第18ページ第24行~第19ページ第37行に記載されている。有機酸の銀塩、特に炭素数が10~30、好ましくは15~28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

【0030】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のように定義される。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と

近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい) とき、短い方の数値 a 、 b を用いて以下の計算式により x を求める。

$$x = b / a$$

このようにして 200 個程度の粒子について x を求め、その平均値を x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 であり、より好ましくは $20 \geq x$ (平均) ≥ 2.0 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0031】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の 100 分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率 (変動係数) が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ (体積加重平均直径) から求めることができる。

【0032】本発明に用いる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩 (Na 塩、 K 塩、 Li 塩等が挙げられる) 溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することによって得られる。有機酸銀は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0033】硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意

の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行して添加する量は総添加量の 0~50 vol% が好ましく、0~25 vol% が特に好ましい。また特開平 9-127643 号公報等に記載のように反応中の反応液の pH ないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0034】添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性により pH を調製することができる。pH 調製のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調製することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃ 以上に加熱保温することが好ましい。

【0035】本発明に用いる有機酸銀は第 3 アルコールの存在下で調製することが好ましい。第 3 アルコールは総炭素数 15 以下のものが好ましく、10 以下のものが特に好ましい。好ましい第 3 アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられる。第 3 アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでも良いが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第 3 アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で 0.01~10 の範囲で任意に使用することができるが、0.03~1 の範囲が好ましい。

【0036】本発明において好ましいりん片状の有機酸銀塩は、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩を含む第 3 アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる (反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第 3 アルコール水溶液を添加する工程を含む。) 際に、反応容器内の液 (好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩を含む水溶液、または水溶性銀塩を含む水溶液を先行することなく有機酸アルカリ金属塩を含む第 3 アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、後述のように、水もしくは水と第 3 アルコールとの混合溶媒であり、水溶性銀塩を含む水溶液を先行して入れる場合にお

いても水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。)と添加する有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20℃～85℃とする方法で製造することが好ましい。このような温度差を有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中にて維持することによって、有機酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。

【0037】この水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液における水溶性銀塩濃度としては、0.03mol/l～6.5mol/lが好ましく、より好ましくは、0.1mol/l～5mol/lであり、この水溶液のpHとしては2～6が好ましく、より好ましくはpH3.5～6である。また、炭素数4～6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合は水溶性銀塩の水溶液の全体積に対し、体積として70%以下であり、好ましくは50%以下である。また、その水溶液の温度としては0℃～50℃が好ましく、5℃～30℃がより好ましく、後述のように、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、5℃～15℃が最も好ましい。

【0038】有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kである。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の当量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸1molに対して3mol%～50mol%であり、好ましくは3mol%～30mol%である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。また、有機酸銀塩の要求される特性によりpHを調節することができる。pH調節のためには、任意の酸やアルカリを使用することができる。

【0039】さらに、水溶性銀塩を含む水溶液、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、あるいは反応容器の液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号公報に記載のような、水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報記載のような無機過酸化物、特開昭51-78319号公報記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号公報記載のジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液としては、液の均一性を得るため炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶媒であることが好ましい。炭素数がこれを超えると水との相溶性が無くなるため好ましくない。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀塩形成時に弊害を生じるため先

に述べたように好ましくない。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、溶媒体積として3%～70%であり、好ましくは5%～50%である。

【0040】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、重量比として、7重量%～50重量%であり、好ましくは、7重量%～45重量%であり、さらに好ましくは、10重量%～40重量%である。反応容器に添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度としては、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で50℃～90℃が好ましく、より好ましくは60℃～85℃がより好ましく、65℃～85℃が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。

【0041】本発明において好ましく用いられる有機酸銀塩は、i)水溶性銀塩を含む水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を単独添加する方法か、またはii)水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が、反応容器に同時に添加される時期が存在する方法(同時添加法)によって製造される。本発明においては、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加される方法が好ましい。その場合、総添加量の30vol%以上が同時に添加されることが好ましく、より好ましくは50～75vol%が同時に添加されることである。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の溶液を先行させる方が好ましい。いずれの場合においても、反応容器中の液(前述のように先行して添加された水溶性銀塩の水溶液または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、後述のようにあらかじめ反応容器中に入れられている溶媒をいう。)の温度は、好ましくは5℃～75℃、より好ましくは5℃～60℃、最も好ましくは10℃～50℃である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0042】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液と反応容器中の液との温度の温度差は、20℃～85℃が好ましく、より好ましくは30℃～80℃である。この場合有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。これにより、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度が好ましく制御され、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熟現像

材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。反応容器中には、あらかじめ溶媒を含有させておいてもよく、あらかじめ入れられる溶媒には水が好ましく用いられるが、前記第3アルコールとの混合溶媒も好ましく用いられる。有機酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、あるいは反応液には水性媒体可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の有機酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【0043】有機酸銀塩調製法においては、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。

【0044】さらに、熱現像材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機酸銀塩の水分散物を得、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20重量%以下であれば有機溶媒を含んでもよい。有機酸銀塩を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することができる。

【0045】分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1mol に対し $0.1\text{mol}\%$ 以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。高 S/N で、粒子サイズが小さく、凝集のない均一な有機銀塩固体分散物を得るには画像形成媒体である有機銀塩粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには有機銀塩及び分散剤水溶液からなる水分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。

【0046】上記のような再分散法を実施するのに用い

られる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の進歩 第24集」（社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、積書店、p184～185）、特開昭59-49832号公報、米国特許第4,533,254号明細書、特開平8-137044号公報、特開平8-238848号公報、特開平2-261525号公報、特開平1-94933号公報等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0047】高圧ホモジナイザーについては、一般には（a）分散質が狭間隙（ $75\mu\text{m}\sim350\mu\text{m}$ 程度）を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、（b）高圧化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下によるキャビテーション力をさらに強くし、均一で効率の良い分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダライザーのY型チャンバー、後述の特開平8-103642号公報に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダライザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には $100\sim600\text{kg}/\text{cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}\sim30\text{m}/\text{秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダライザー、みづほ工業（株）製のマイクロフルイダライザー、特殊機化工業（株）製のナノマイザー等が挙げられる。特開平8-238848号公報、同8-103642号公報、米国特許第4,533,254号明細書にも記載されている。

【0048】有機酸銀塩は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が $200\text{m}/\text{秒}\sim600\text{m}/\text{秒}$ 、圧力降下時の差圧が $900\sim3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましく、さらに流速が $300\text{m}/\text{秒}\sim600\text{m}/\text{秒}$ 、圧力降下時の差圧が $1500\sim3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は1～10回の範囲が選ばれるが、生産性の観

10

20

30

40

50

点で1～3回程度が選ばれる。高压下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、90℃を超えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高压、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5℃～90℃の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは5℃～80℃の範囲、特に5℃～65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500～3000 kg/cm²の範囲の高压の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また、必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【0049】有機酸銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号公報、国際公開W088/04794号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0050】分散助剤は、分散前に有機酸銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのが一般的であるが、予め有機酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機酸銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調製剤によりpHコントロールしても良い。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。調製された分散物は、保存時の微粒子の

沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0051】有機酸銀塩の調製法にて調製された有機酸銀塩は、水溶媒中で分散された後、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液として供給されることが好ましい。分散操作に先だって、原料液は、粗分散（予備分散）される。粗分散する手段としては公知の分散手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0052】感光性銀塩水溶液は、微細分散された後に混合され、感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高压、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。上記において、高压、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0053】有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ0.05μm～10.0μmの固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ0.1μm～5.0μm、更に好ましくは平均粒子サイズ0.1μm～2.0μmである。本発明において好ましく用いられる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50重量%であることが好

ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して1～30重量%、特に3～15重量%の範囲が好ましい。

【0054】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。有機銀塩は所望の量で利用できるが、銀量として0.1～5g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3g/m²である。

【0055】次に、本発明の熱現像感光材料に用いられる銀イオンのための還元剤について説明する。銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であればその種類は特に制限されない。このような還元剤としては、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されるものを例示することができる。本発明においては特にビスフェノール類還元剤（例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン）を好ましく用いることができる。還元剤の添加量は0.01～5.0g/m²であることが好ましく、0.1～3.0g/m²であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0056】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。なお、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性

剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0057】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にあるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送流量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0058】次に、本発明の熱現像感光材料に用いられるバインダーについて説明する。本発明で用いるバインダーの種類は、本発明の効果が十分に現れる限り特に制限されない。本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層を、溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて塗布し乾燥することにより形成するときには、有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能で、特に25℃、相対湿度60%での平衡含水率が2重量%以下のポリマーのラテックスからなることが好ましい。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0059】ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0060】また「25℃、相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃、相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すこ

とができる。

$\{(W1-W0)/W0\} \times 100$ (重量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 14、高分子材料試験法 (高分子学会編、地人書館) を参考にすることができる。バインダーポリマーの 25℃、相対湿度 60% における平衡含水率は 2 重量% 以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.01 重量% ~ 1.5 重量%、さらに好ましくは 0.02 重量% ~ 1 重量% が望ましい。

【0061】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂 (例えば SBR 樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを挙げることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2 種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で 5000 ~ 100000、好ましくは 10000 ~ 200000 がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。前記「水系溶媒」とは、組成の 30 重量% 以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

【0062】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は重量%、分子量は数平均分子量である。

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000)

10 P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000)

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート, EA;エチルアクリレート, MAA;メタクリル酸, 2EHA;2エチルヘキシルアクリレート, St;スチレン, Bu;ブタジエン, AA;アクリル酸, DVB;ジビニルベンゼン, VC;塩化ビニル, AN;アクリロニトリル, VDC;塩化ビニリデン, Et;エチレン, IA;イタコン酸。

【0063】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアン A-4635、46583、4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857 (以上日本ゼオン(株)製) など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製) など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40 (以上大日本インキ化学(株)製) など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507 (以上日本ゼオン(株)製) など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351、G576 (以上日本ゼオン(株)製) など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502、L513 (以上旭化成工業(株)製) など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパール S120、SA100 (以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0064】本発明に用いるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタ

ジェン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0065】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30重量%以下、より好ましくは20重量%以下が好ましい。

【0066】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、更には1/5～4/1の範囲が好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。画像形成層の全バインダー量は0.2～30g/m²、より好ましくは1～15g/m²の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0067】本発明において、熱現像感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）は、水を30重量%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は重量%）。

【0068】本発明に用いることができるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては、特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第0803764号公報の第20ページ第57行～第21ページ第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報の一般式(11)で表される有機ポリハロゲン化合物（具体的にはトリプロモメチルナフチルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリ

プロモメチル（4-（2，4，6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン等）が好ましい。カブリ防止剤を熱現像感光材料に含有させる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(11)塩、同号公報の段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。

【0069】本発明の熱現像感光材料には、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有させても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(X1)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(11)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル～2モルが好ましく、 1×10^{-3} モル～0.5モルがさらに好ましい。

【0070】本発明の熱現像感光材料には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。これらの化合物は、特開平10-62899号公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(1)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764号公報の第20ページ第36～56行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0071】本発明の熱現像感光材料には色調剤を添加することが好ましい。色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764号公報の第21ページ第23～48行に記載されている。特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5，7-ジメトキシフタラジノンおよび2，3-ジヒドロ-1，4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタ

ル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ;フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体);フタラジン類とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0072】本発明の熱現像感光材料の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報の段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同号公報の段落番号0118、特願平11-91652号明細書記載の一般式(111)~(V)の化合物(具体的化合物:化21~化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報の段落番号0102に記載されている。

【0073】本発明の熱現像感光材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平11-65021号公報の段落番号0119~0120に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいが、ポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105[PVA含有率94.0重量%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5重量%以下、揮発分5.0重量%以下、粘度(4重量%、20℃)5.6±0.4CPS]、部分けん化物のPVA-205[PVA含有率94.0重量%、けん化度88.0±1.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0重量%、揮発分5.0重量%、粘度(4重量%、20℃)5.0±0.4CPS]、変性ポリビニルアルコールのMP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105(以上、クラレ(株)製の商品名)などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3~4.0g/m²が好ましく、0.3~2.0g/m²がより好ましい。

【0074】特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5重量

%) / エチルアクリレート(50重量%) / メタクリル酸(16.5重量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5重量%) / ブタジエン(47.5重量%) / イタコン酸(5重量%) コポリマーのラテックス、エチルアクリレート / メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9重量%) / 2-エチルヘキシルアクリレート(25.4重量%) / スチレン(8.6重量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1重量%) / アクリル酸(2.0重量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021~0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027~0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023~0041に記載の技術を適用してもよい。

【0075】画像形成層塗布液の調製温度は30℃~65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃~55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃~65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイスト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度0.1s⁻¹における粘度は400mPa・s~100,000mPa・sが好ましく、さらに好ましくは500mPa・s~20,000mPa・sである。また、剪断速度1000s⁻¹においては1mPa・s~200mPa・sが好ましく、さらに好ましくは5mPa・s~80mPa・sである。チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」(高分子刊行会発行)などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききこと、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0076】乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常

は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0077】感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報に詳細に記載されている。感光性層に用いる好ましい染料および顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C. I. Pigment Blue 60など)、フタロシアニン顔料(C. I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C. I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料(群青、コバルトブルーなど)が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料1m²当たり1μg~1gの範囲で用いることが好ましい。

【0078】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号公報の段落番号0123~0124や特開平11-223898号公報に記載されている。本発明では熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。

熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。消色染料と塩基プレカーサーとは、同一の

非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。

【0079】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4,199,363号明細書、西独特許公開第25141274号公報、同2541230号公報、欧州特許公開第029104号公報および特昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/00723号公報に記載がある。消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を超える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1g/m²程度であり、特に好ましくは、0.01~0.2g/m²程度である。なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0080】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明において、搬送性改良のためにマツト剤を添加することが好ましく、マツト剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0126~0127に記載されている。マツト剤は感光材料1m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1~400mg/m²、より好ましくは5~300mg/m²である。また、乳剤面のマツト度は星屑故障が生じなければいかなるようでも良いが、ベック平滑度が30秒~2000秒が好ましく、特に40秒~1500秒が好ましい。

【0081】本発明においてバック層のマツト度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。本発明において、マツト剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号0128~0130に記載されている。

【0082】本発明の熱現像感光材料の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4, 281, 060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4, 791, 042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0083】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0084】本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同号公報の段落番号0133、支持体については同号公報の段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報の段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報の段落番号0136に記載されている。透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体の下塗り技術については特開平11-84574号公報、同10-186565号公報等に記載されている。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報等の技術を適用することもできる。熱現像感光材料は、モノシート型(受像材料のような他のシートを使用せず、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。

【0085】本発明の熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開第803764号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることがで

きる。

【0086】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2, 681, 294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2, 761, 791号明細書および英国特許第837, 095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0087】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開第803764号、同第883022号、国際公開WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号の各公報も挙げられる。

【0088】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が

好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0089】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報の段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの $1/e^2$ スポットサイズで30～200μm程度とすることができる。露光部及び熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39-55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもなく、また、DICOM規格に適応したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した *

*「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0090】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フイルム(株)製の複製用フィルムM I-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フイルム(株)製の返し用フィルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。

【0091】

【実施例】以下に実施例および試験例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0092】《PET支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV=0.66$ (フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。その後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。その後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0093】《表面コロナ処理》ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KV Aモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0094】

《下塗り支持体の作成》

(1) 下塗層塗布液の作成

処方1(感光層側下塗り層用)

| | |
|-------------------------------|-------|
| 高松油脂(株)製ベスレジンA-515GB(30重量%溶液) | 234g |
| ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル | |
| (平均エチレンオキシド数=8.5) 10重量%溶液 | 21.5g |
| 綜研化学(株)製MP-1000 | |
| (ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm) | 0.91g |
| 蒸留水 | 744ml |

【0095】

処方2 (バック面第1層用)

| | |
|--------------------------------|-------|
| ブタジエンスチレン共重合体ラテックス | 158g |
| (固形分40重量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68) | |
| 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- | |
| トリアジンナトリウム塩 8重量%水溶液 | 20g |
| ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液 | 10ml |
| 蒸留水 | 854ml |

【0096】

処方3 (バック面側第2層用)

| | |
|-------------------------------|-------|
| SnO ₂ /SbO | |
| (9/1重量比、平均粒径0.038μm、17重量%分散物) | 84g |
| ゼラチン(10%水溶液) | 89.2g |
| 信越化学(株)製 メトロースTC-5(2%水溶液) | 8.6g |
| 綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子) | 0.01g |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量% 水溶液 | 10ml |
| NaOH(1%) | 6ml |
| プロキセル(ICI社製) | 1ml |
| 蒸留水 | 805ml |

【0097】《下塗り支持体の作成》上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0098】《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)
塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルフォンを28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0099】(染料固体微粒子分散液の調製)シアニン染料化合物13を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

【0100】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料

20 固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5μm)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0101】(バック面保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15]0.15g、C₈F₁₇SO₃K 32mg、C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄-SO₃Na 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0102】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1重量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに1N硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム26.3gを蒸留水にて容量161mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量

添加した。その後3.5重量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10重量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加え317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行った。1N水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0103】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34重量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり 1×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシー-N'-ジエチルメラミンの0.8重量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 3.7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 4.9×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.046 μ m、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルク法を用いて80%と求められた。

【0104】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》六塩化イリジウム(III)錯体を添加しなかったこと以外は、上

記ハロゲン化銀乳剤1の調製法と同様にして、ハロゲン化銀乳剤2を調製した。調製したハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.046 μ m、球相当径の変動係数19%の純臭化銀粒子であった。

【0105】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を添加しなかったこと以外は、上記ハロゲン化銀乳剤1の調製法と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を調製した。調製したハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.053 μ m、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。

【0106】《ハロゲン化銀乳剤4の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアン化鉄(II)カリウムを添加しなかったこと以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤4の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外はハロゲン化銀乳剤1の場合と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤4を得た。ハロゲン化銀乳剤4の乳剤粒子は、平均球相当径0.080 μ m、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0107】《ハロゲン化銀乳剤5の調製》六塩化イリジウム(III)錯体を添加しなかったこと以外は、上記ハロゲン化銀乳剤4の調製法と同様にして、ハロゲン化銀乳剤5を調製した。調製したハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.080 μ m、球相当径の変動係数21%の純臭化銀粒子であった。

【0108】《塗布液用混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1~4を表1に示した重量%で溶解し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドを1重量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【0109】

【表1】

10

20

30

40

| 試料No. | 混 合 組 成 (モル%) | | | | |
|----------|---------------|-----|-----|-----|-----|
| | 乳剤1 | 乳剤2 | 乳剤3 | 乳剤4 | 乳剤5 |
| 1 (比較例) | 85 | 0 | 0 | 15 | 0 |
| 2 (比較例) | 80 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| 3 (比較例) | 0 | 0 | 85 | 15 | 0 |
| 4 (比較例) | 0 | 0 | 80 | 20 | 0 |
| 5 (本発明) | 85 | 0 | 0 | 0 | 15 |
| 6 (本発明) | 80 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| 7 (本発明) | 0 | 85 | 0 | 15 | 0 |
| 8 (本発明) | 0 | 80 | 0 | 20 | 0 |
| 9 (本発明) | 40 | 40 | 0 | 20 | 0 |
| 10 (本発明) | 40 | 40 | 0 | 0 | 20 |
| 11 (本発明) | 60 | 20 | 0 | 0 | 20 |

【0110】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ6分210秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0111】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させな

いでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値でa=0.14 μ m、b=0.4 μ m、c=0.6 μ m、平均アスペクト比5.2、平均球相当径0.52 μ m、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a, b, cは本文の規定）

乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンパー使用）の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンパーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0112】《還元剤の25重量%分散物の調製》1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20重量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に

含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0113】《メルカプト化合物の10重量%分散物の調製》1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20重量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10重量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径0.40 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径10.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径10 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0114】《有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1の調製》トリプロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20重量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20重量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0115】《有機ポリハロゲン化合物の25重量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25重量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.38 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μm のポリ

プロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0116】《有機ポリハロゲン化合物の30重量%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20重量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30重量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0117】《フタラジン化合物の5重量%溶液の調製》8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液3.15kgと6-イソプロピルフタラジンの70重量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5重量%液を調製した。

【0118】《顔料の20重量%分散物の調製》C.1. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μm であった。

【0119】《SBRラテックス40重量%の調製》限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデットーBLを0.22重量%になるよう添加した。更にNaOHとNH4OHを用いてNa⁺イオン:NH⁺イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40重量%であった。(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

平均粒径0.1 μm 、濃度45%、25℃、相対湿度60%における平衡含水率0.6重量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0120】《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》上記

で得た顔料の20重量%水分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）の20重量%水溶液5g、上記25重量%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1、-2、-3を5:1:3（重量比）で総量16.3g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過（UF）精製しpH調整したSBRラテックス40重量%を106g、フタラジン化合物の5重量%溶液を18mlを添加し、ハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合し、乳剤層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液し、塗布した。上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No. 1ローター、60rpm）で85[mPa・s]であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0121】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）の10重量%水溶液772g、顔料の20重量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5重量%液226gにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20重量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加えて中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60rpm）で21[mPa・s]であった。

【0122】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5重量%液80g、フタル酸の10重量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10重量%水溶液23ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4重量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60rpm）で17[mPa・s]であった。

【0123】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナ

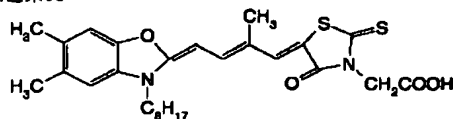
ートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5重量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル〔エチレンオキシド平均重合度=15〕の2重量%水溶液を32ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7μm）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径6.4μm）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4重量%のクロムみょうばんと0.67重量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60rpm）で9[mPa・s]であった。

【0124】《熱現像感光材料の作成》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層（ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m²）、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14~0.28mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続くチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。

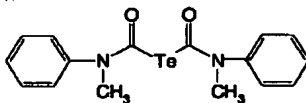
【0125】

* * 【化1】

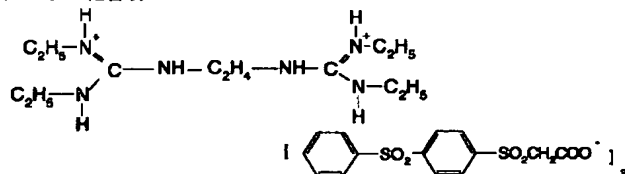
分光増感色素A



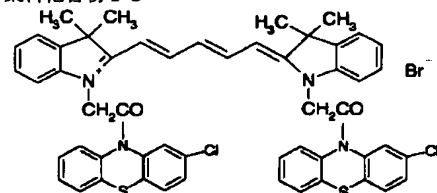
テルル増感剤B



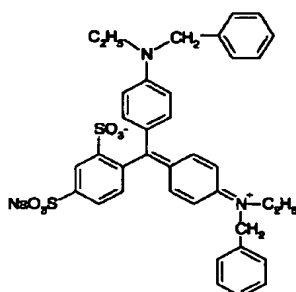
塩基ブレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



【0126】《写真性能の評価》富士メディカルドライ
レーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW
(III B) 出力の660nm半導体レーザー搭載) に
て熱現像感光材料を露光・熱現像 (約120℃) し、得
られた画像の評価を濃度計により行い、カブリ (Dm i
n) およびDm a xを測定した。感度は、カブリより
1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数から求め、試
料1を100とした相対値で表した。結果を表2に示し
た。

【0127】《光照射画像保存性評価》写真性評価と同

様に露光現像した熱現像感光材料を、輝度1000ルッ
クスのシャーカステン上に張り付け10日間放置した後
の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dm i nが変色し濃度が上がり不可。

結果を表2に示した。

【0128】

【表2】

| 試料No. | 写真性能 | | | 光照射画像 保存性 |
|----------|------|-----|------|--------------|
| | カブリ | 感度 | Dmax | |
| 1 (比較例) | 0.17 | 100 | 3.82 | × |
| 2 (比較例) | 0.17 | 101 | 3.83 | × |
| 3 (比較例) | 0.17 | 100 | 3.52 | × |
| 4 (比較例) | 0.16 | 101 | 3.51 | × |
| 5 (本発明) | 0.17 | 100 | 3.83 | ○ |
| 6 (本発明) | 0.17 | 99 | 3.83 | ○ |
| 7 (本発明) | 0.16 | 98 | 3.86 | ◎ |
| 8 (本発明) | 0.16 | 98 | 3.85 | ◎ |
| 9 (本発明) | 0.17 | 101 | 3.83 | ◎ |
| 10 (本発明) | 0.16 | 100 | 3.84 | ◎ |
| 11 (本発明) | 0.17 | 100 | 3.85 | ○ |

【0129】表2の結果は、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子だけを用いた比較例の熱現像感光材料（試料1～4）は画像保存性が極めて悪いが、本発明にしたがってイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を併用することによって、高感度を維持したまま画像保存性を著しく改善できることを示している。

【0130】

【発明の効果】本発明にしたがって、イリジウム錯体をドーブしたハロゲン化銀粒子とイリジウム錯体をドーブしていないハロゲン化銀粒子を併用することにより、高感度で画像保存性が優れた熱現像感光材料を提供することができる。